

S/N unknown

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HAYASHI et al. Serial No.: unknown  
Filed: December 10, 2001 Docket No.: 10873.848US01  
Title: POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY  
AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND ALKALINE  
STORAGE BATTERY USING THE SAME

JC927 U.S. PTO  
10/014250  
12/10/01

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EV 037641356 US

Date of Deposit: December 10, 2001

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By:   
Name: Chris Stordahl

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231


Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial  
No. 2000-377886, filed December 12, 2000, the right of priority of which is claimed under 35  
U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.  
P.O. Box 2903  
Minneapolis, Minnesota 55402-0903  
(612) 332-5300

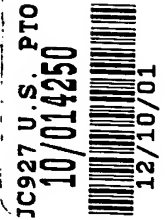
Dated: December 10, 2001

By:   
Douglas P. Mueller  
Reg. No. 30,300

DPM/tvm

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

2



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月12日

出願番号

Application Number:

特願2000-377886

出願人

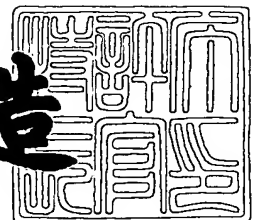
Applicant(s):

松下電器産業株式会社  
トヨタ自動車株式会社

2001年11月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3096317

【書類名】 特許願

【整理番号】 R3969

【提出日】 平成12年12月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/24

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県湖西市境宿 5 5 5 番地 パナソニック E V エナジ  
                                一株式会社内

    【氏名】 林 聖

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県湖西市境宿 5 5 5 番地 パナソニック E V エナジ  
                                一株式会社内

    【氏名】 生駒 宗久

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県湖西市境宿 5 5 5 番地 パナソニック E V エナジ  
                                一株式会社内

    【氏名】 松村 潤

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000003207

    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095555

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池内 寛幸

    【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

【識別番号】 100076576

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【選任した代理人】

【識別番号】 100107641

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 耕一

【選任した代理人】

【識別番号】 100110397

【弁理士】

【氏名又は名称】 席丘 圭司

【選任した代理人】

【識別番号】 100115255

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻丸 光一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100115152

【弁理士】

【氏名又は名称】 黒田 茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004605

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極板およびその製造方法ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性の支持体と前記支持体に支持された活物質とを備えるアルカリ蓄電池用正極板であって、

前記活物質が水酸化ニッケルを含み、

中央部の多孔度が表面部の多孔度よりも大きいアルカリ蓄電池用正極板。

【請求項 2】 前記支持体に前記活物質を充填し、2 段階のロールプレス工程でプレスすることによって作製される請求項 1 に記載のアルカリ蓄電池用正極板。

【請求項 3】 導電性の支持体と前記支持体に支持された活物質とを備えるアルカリ蓄電池用正極板の製造方法であって、

前記活物質が充填された前記支持体を第 1 のロールでプレスして第 1 のシートを形成する第 1 の工程と、

前記第 1 のロールよりも直径が小さい第 2 のロールを用いて、前記第 1 の工程よりも小さいプレス圧力で前記第 1 のシートをプレスすることによって、中央部の多孔度が表面部の多孔度よりも大きい第 2 のシートを作製する第 2 の工程とを含むアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

【請求項 4】 正極板と負極板とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記正極板が請求項 1 または 2 に記載のアルカリ蓄電池用正極板であるアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池用正極板およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、アルカリ蓄電池は、ポータブル機器や携帯機器などの電源として、また

電気自動車などの電源として注目されている。アルカリ蓄電池の中でも、正極活物質に水酸化ニッケルを用いた蓄電池は、エネルギー密度が高く信頼性に優れた二次電池として特に注目されている。

## 【 0 0 0 3 】

活物質に水酸化ニッケルを用いるニッケル正極では、充放電サイクルを繰り返すと、正極活物質である水酸化ニッケルの一部が  $\gamma$  型オキシ水酸化ニッケルに変化する。この  $\gamma$  型オキシ水酸化ニッケルは、 $\beta$  型オキシ水酸化ニッケルと比較して結晶体積が大きい。そのため、充放電サイクルを繰り返すとニッケル正極が膨潤して極板体積が大きくなり、ニッケル正極に保持される電解液量が大きくなる。その結果、セパレータに保持される電解液量が少なくなる。セパレータ中の電解液が減少すると、電池の内部抵抗が上昇して出力特性が低下するという問題があった。また、サイクル寿命が短くなるという問題もあった。

## 【 0 0 0 4 】

これらの問題を解決するために、水酸化ニッケルに水酸化コバルトを添加する方法（特開昭 5 0 - 1 3 2 4 4 1 号公報）、水酸化ニッケルをニッケル基板に充填したのち  $\text{Co}(\text{OH})_2$  を形成させる方法（特公昭 5 7 - 5 0 1 8 号公報）、活物質の保持体である焼結ニッケル基板に金属コバルトを含有させる方法（特公昭 5 4 - 1 0 1 0 号公報）などが提案されている。さらに、特開平 6 - 1 3 0 7 6 号公報では、コバルトを含有するニッケル基板と、コバルトと固溶体を形成した水酸化ニッケルと、ニッケルまたはコバルトと固溶体を形成しない水酸化カドミウムとを備えたアルカリ電池用ニッケル正極板が提案されている。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記従来の方法は、 $\gamma$  型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制して正極板の膨潤を防止することを目的とするものであるが、いずれも不十分であった。

## 【 0 0 0 6 】

上記問題を解決するため、本発明は、充放電サイクルを繰り返しても膨潤が少なく製造が容易なアルカリ蓄電池用正極板、およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池用正極板は、導電性の支持体と前記支持体に支持された活物質とを備えるアルカリ蓄電池用正極板であって、前記活物質が水酸化ニッケルを含み、中央部の多孔度が表面部の多孔度よりも大きい。上記アルカリ蓄電池用正極板では、充放電サイクルによって $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルが生成しても、極板中央部の多孔度が大きいために活物質の体積増大を吸収して極板の膨潤が小さい。したがって、上記アルカリ蓄電池用正極板によれば、充放電サイクルを繰り返しても膨潤が少なく製造が容易なアルカリ蓄電池用正極板が得られる。

## 【 0 0 0 8 】

上記アルカリ蓄電池用正極板は、前記支持体に前記活物質を充填し、2段階のロールプレス工程でプレスすることによって作製されることが好ましい。上記構成によれば、製造が特に容易になる。

## 【 0 0 0 9 】

また、本発明のアルカリ蓄電池用正極板の製造方法は、導電性の支持体と前記支持体に支持された活物質とを備えるアルカリ蓄電池用正極板の製造方法であって、前記活物質が充填された前記支持体を第1のロールでプレスして第1のシートを形成する第1の工程と、前記第1のロールよりも直径が小さい第2のロールを用いて、前記第1の工程よりも小さいプレス圧力で前記第1のシートをプレスすることによって、中央部の多孔度が表面部の多孔度よりも大きい第2のシートを作製する第2の工程とを含む。上記製造方法によれば、本発明のアルカリ蓄電池用正極板を容易に製造できる。

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明のアルカリ蓄電池は、正極板と負極板とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記正極板が上記本発明のアルカリ蓄電池用正極板である。上記アルカリ蓄電池によれば、充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗の上昇が小さいアルカリ蓄電池がえられる。これによって、サイクル寿命特性が良好で、充放電サイクルによる出力特性の変化が小さいアルカリ蓄電池が得られる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら一例を説明する。

【 0 0 1 2 】

（実施形態 1）

実施形態 1 では、本発明のアルカリ蓄電池用正極板について説明する。実施形態 1 のアルカリ蓄電池用正極板は、導電性の支持体と支持体に支持された活物質とを備えるアルカリ蓄電池用正極板である。

【 0 0 1 3 】

導電性の支持体には、たとえば、金属多孔体を用いることができる。具体的には、発泡ニッケルや繊維状ニッケル基板を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

上記活物質は水酸化ニッケルを主成分として含む。具体的には、活物質として、たとえば、コバルトなどを固溶した水酸化ニッケル粒子を用いることができる。上記活物質をペースト状の状態で支持体に充填する場合には、上記活物質に、たとえば、水酸化コバルト粉、コバルト粉、水を加えて混練することによって活物質ペーストを作製し、支持体に充填すればよい。

【 0 0 1 5 】

実施形態 1 のアルカリ蓄電池用正極板では、極板の中央部の多孔度が、極板の表面部の多孔度よりも大きい。ここで、多孔度とは、理論極板体積に占める空孔の比率（未充填部分や活物質空孔を含む）である。この多孔度は、固体の細孔容積を測定する一般的な水銀圧入法によって測定できる。極板の中央部の多孔度は、たとえば、25%～30%（水銀圧入法）である。極板の表面部の多孔度は、20%～25%（水銀圧入法）である。

【 0 0 1 6 】

実施形態 1 のアルカリ蓄電池用正極板の一例について、アルカリ蓄電池用正極板 10 の断面図を図 1（a）に模式的に示す。図 1（a）に示すように、発泡ニッケル 11 の周囲には、水酸化ニッケル粒子 12（ハッチングは省略する）が配置されている（水酸化ニッケル粒子 12 間の結着剤などは図示を省略する）。ア



ルカリ蓄電池用正極板 1 0 の中央部では、水酸化ニッケル粒子 1 2 が粗に配置されている。また、アルカリ蓄電池用正極板 1 0 の表面部では、水酸化ニッケル粒子 1 2 が密に配置されている。その結果、極板の中央部の多孔度が、極板の表面部の多孔度よりも大きくなっている。一方、図 1 (b) に示す従来の正極板では、多孔度が、極板中央部と極板表面部とで均一になっている。

## 【 0 0 1 7 】

アルカリ蓄電池用正極板 1 0 は、実施形態 2 で説明するように、支持体に活物質ペーストを充填し 2 段階のロールプレス工程でプレスすることによって作製されることが好ましい。この構成によれば、特に製造が容易になる。

## 【 0 0 1 8 】

実施形態 1 のアルカリ蓄電池用正極板では、極板の中央部の多孔度が大きい。このため、水酸化ニッケルの一部が  $\gamma$  型オキシ水酸化ニッケルに変化しても、極板の中央部の空隙が水酸化ニッケルの体積膨張を吸収しやすい。したがって、実施形態 1 のアルカリ蓄電池用正極板によれば、充放電サイクルを繰り返しても膨張が小さい正極板が得られる。

## 【 0 0 1 9 】

## (実施形態 2)

実施形態 2 では、本発明のアルカリ蓄電池用正極板の製造方法について一例を説明する。実施形態 2 の製造方法によれば、実施形態 1 のアルカリ蓄電池用正極板を容易に製造できる。

## 【 0 0 2 0 】

実施形態 2 の製造方法は、導電性の支持体と支持体に支持された活物質とを備えるアルカリ蓄電池用正極板の製造方法である。支持体、活物質、および活物質ペーストについては、実施形態 1 で説明したものと同様であるので重複する説明は省略する。

## 【 0 0 2 1 】

この製造方法では、まず、活物質が充填された支持体を第 1 のロールでプレスして第 1 のシートを形成する (第 1 の工程)。第 1 のロールは、直径が、3 0 0 mm ~ 1 2 0 0 mm の範囲内である。

## 【 0 0 2 2 】

その後、第 1 のロールよりも直径が小さい第 2 のロールを用いて、第 1 の工程よりも小さいプレス圧力で第 1 のシートをプレスすることによって、極板の中央部の多孔度が極板の表面部の多孔度よりも大きい第 2 のシートを形成する（第 2 の工程）。第 2 のロールは、直径が 1 5 0 m m ～ 8 0 0 m m の範囲内である。

## 【 0 0 2 3 】

第 2 のシートを形成したあとは、必要に応じてリードの溶接やシートの切断を行うことによってアルカリ蓄電池用正極板を製造できる。

## 【 0 0 2 4 】

上記実施形態 2 の製造方法では、発泡ニッケルなどの導電性支持体に水酸化ニッケルなどの活物質を充填したのち第 1 のロールでプレスすることによって、支持体の骨格全体が均一に圧縮され、表面部と中央部とでほぼ同程度の多孔度を有する第 1 のシートが得られる。次いで、上記第 1 のロールよりも直径が小さい第 2 のロールを用いて上記第 1 の工程よりも小さいプレス圧力で第 1 のシートをプレスすることによって、第 1 のシートの中央部は支持体のクッション性が強いために圧縮されにくい、表面部はさらに圧縮を受ける。この結果、第 2 の工程を経た正極板（第 2 のシート）の表面部の多孔度を、正極板（第 2 のシート）の中央部の多孔度よりも小さくできる。

## 【 0 0 2 5 】

## （実施形態 3）

実施形態 3 では、本発明のアルカリ蓄電池について、一例を説明する。実施形態 3 のアルカリ蓄電池 2 0 について、図 2 に一部分解斜視図を示す。

## 【 0 0 2 6 】

図 2 を参照して、実施形態 3 のアルカリ蓄電池 2 0 は、ケース 2 1 と、ケース 2 1 内に封入された正極板 2 2、負極板 2 3、電解液（図示せず）、および正極板 2 2 と負極板 2 3 との間に配置されたセパレータ 2 4 と、安全弁を備える封口板 2 5 とを備える。

## 【 0 0 2 7 】

ケース 2 1 は、たとえばスチール缶や D I 缶からなり、負極端子を兼ねてもよ

い。正極板 2 2 は、実施形態 1 で説明した本発明のアルカリ蓄電池用正極板である。負極板 2 3、電解液、セパレータ 2 4 および封口板 2 5 には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられるものを使用できる。たとえば、負極板 2 3 には、水素吸蔵合金や水酸化カドミウムなどを含む負極を用いることができる。また、電解液には、たとえば、KOH を溶質として含むアルカリ水溶液を用いることができる。また、セパレータ 2 4 には、たとえば、親水化処理をしたポリプロピレン不織布を用いることができる。

#### 【0028】

上記アルカリ蓄電池 2 0 は、実施例で説明するように、常法に従い製造できる。アルカリ蓄電池 2 0 では、正極板 2 2 に本発明のアルカリ蓄電池用正極板を用いるため、充放電サイクルを繰り返しても正極板 2 2 が膨張しにくい。したがって、アルカリ蓄電池 2 0 は、充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗が増加しにくく、出力特性が低下しにくい。

#### 【0029】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。この実施例では、本発明のアルカリ蓄電池用正極を用いてアルカリ蓄電池を製造した一例について説明する。

#### 【0030】

まず、水酸化ニッケルを主成分とする水酸化ニッケル粒子に水を加えて混練し、正極活物質ペーストを作製した。その後、この正極活物質ペーストを、支持体である発泡状ニッケル多孔体に充填した。発泡状ニッケル多孔体には、厚さが 1.0 mm、多孔度が 95% で面密度が  $450 \text{ g/cm}^2$  のものを用いた。

#### 【0031】

その後、活物質ペーストを充填（塗布）した支持体を乾燥したのち第 1 のロールでプレスして第 1 のシートを作製した（第 1 の工程）。このとき、第 1 のロールには直径が 600 mm のものを用い、 $2940 \text{ N/cm}^2$  ( $300 \text{ kgf/cm}^2$ ) の力でプレスを行った。また、プレス速度（第 1 のシートの移動速度）は 10 m/分とした。第 1 のシートの厚さは、約 0.55 mm となった。

## 【 0 0 3 2 】

その後、第 1 のシートを第 2 のロールでプレスして第 2 のシートを作製した（第 2 の工程）。第 2 のロールには、直径が 3 0 0 mm のものを用い、第 2 のロールの自重でプレスを行った。すなわち、第 2 の工程のプレスは、第 1 の工程のプレスよりもプレス圧力を小さくした。また、プレス速度は 1 0 m / 分とした。第 2 のシートの厚さは約 0 . 5 mm となった。

## 【 0 0 3 3 】

その後、第 2 のシートを所定の寸法（厚さ 0 . 5 mm、幅 3 5 mm、長さ 1 1 0 mm）に切断して、1 0 0 0 m A h の理論容量を有する正極板を作製した。

## 【 0 0 3 4 】

一方、比較例として、上述した正極活物質ペーストを用い、プレス方法のみを変更して正極板を作製した。このときのプレスは 1 段階プレスであり、ロールの直径が 6 0 0 mm のものを用い、 $3920 \text{ N} / \text{cm}^2$  ( $400 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ ) の力でプレスを行った。また、プレス速度は 1 0 m / 分とした。プレス後のシートの厚さは、約 0 . 5 mm となった。この比較例の正極板は、多孔度が極板全体で略均一であった。

## 【 0 0 3 5 】

上記 2 種類の正極板を用いて図 2 に示したアルカリ蓄電池 2 0 を作製した。この実施例では、負極板として、 $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ （Mm：ミッシュメタル）を使用した負極板を用いた。セパレータには、ポリプロピレンセパレータを用いた。電解液には、比重が 1 . 3 である水酸化カリウム水溶液中に、水酸化リチウム 2 0 g / l を溶解させたアルカリ電解液を用いた。

## 【 0 0 3 6 】

具体的には、まず、正極板と負極板とをセパレータを介して渦巻き状に捲回し、負極端子を兼ねるケースに挿入した。そして、ケース内に電解液 2 . 0 c m<sup>3</sup> を注入した。最後に安全弁を備えた封口板によってケースを封口し、アルカリ蓄電池を製造した。

## 【 0 0 3 7 】

このようにして作製した本発明の電池と比較例の電池とについて、充放電サイ

クルを行い、内部抵抗と放電容量の変化を測定した。充放電サイクルは、500mA（0.5C）で充放電を繰り返すことによって行った。充放電サイクルに伴う内部抵抗と放電容量の変化について、図3に示す。図3中、実線は実施例の電池のデータを示し、点線は比較例の電池のデータを示す。また、電池を組み立てる前の正極板（初期）と、500サイクル経過後の電池から取り出した正極板について、それぞれ厚さを測定した。測定結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	初期	500サイクル後	変化率(%)
実施例	0.502mm	0.523mm	4.2
比較例	0.505mm	0.564mm	11.7

【0039】

図3から明らかなように、実施例の電池では、比較例の電池に比べて内部抵抗の上昇が少なく、放電容量も安定して推移した。また、表1から明らかなように、実施例のサンプルは、充放電サイクルの前後で極板の厚さの変化が小さいことがわかった。このように、本発明のアルカリ蓄電池用正極板は、充放電サイクルによる体積膨張が小さいことがわかった。

【0040】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0041】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のアルカリ蓄電池用正極板によれば、充放電サイクルを繰り返しても膨潤が少なく製造が容易な正極板が得られる。また、本発明のアルカリ蓄電池用正極板の製造方法によれば、本発明のアルカリ蓄電池用正極板を容易に製造できる。また、本発明のアルカリ蓄電池によれば、充放電サイクル後も内部抵抗の上昇が小さいアルカリ蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a) 本発明および (b) 従来のアルカリ蓄電池用正極板について一例を模式的に示す断面図である。

【図 2】 本発明のアルカリ蓄電池について一例を示す一部分解斜視図である。

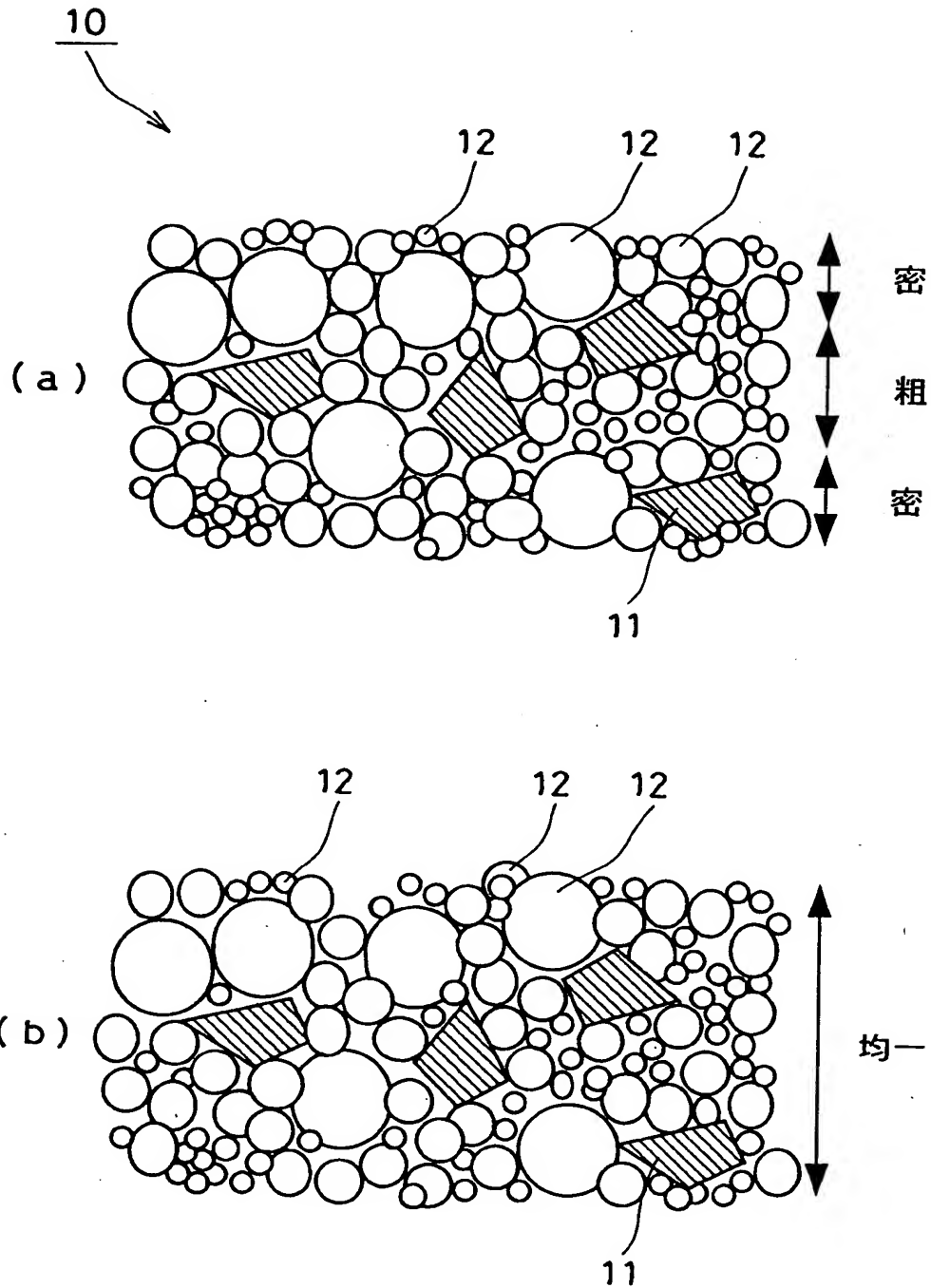
【図 3】 本発明のアルカリ蓄電池について充放電サイクル経過による内部抵抗と放電容量の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

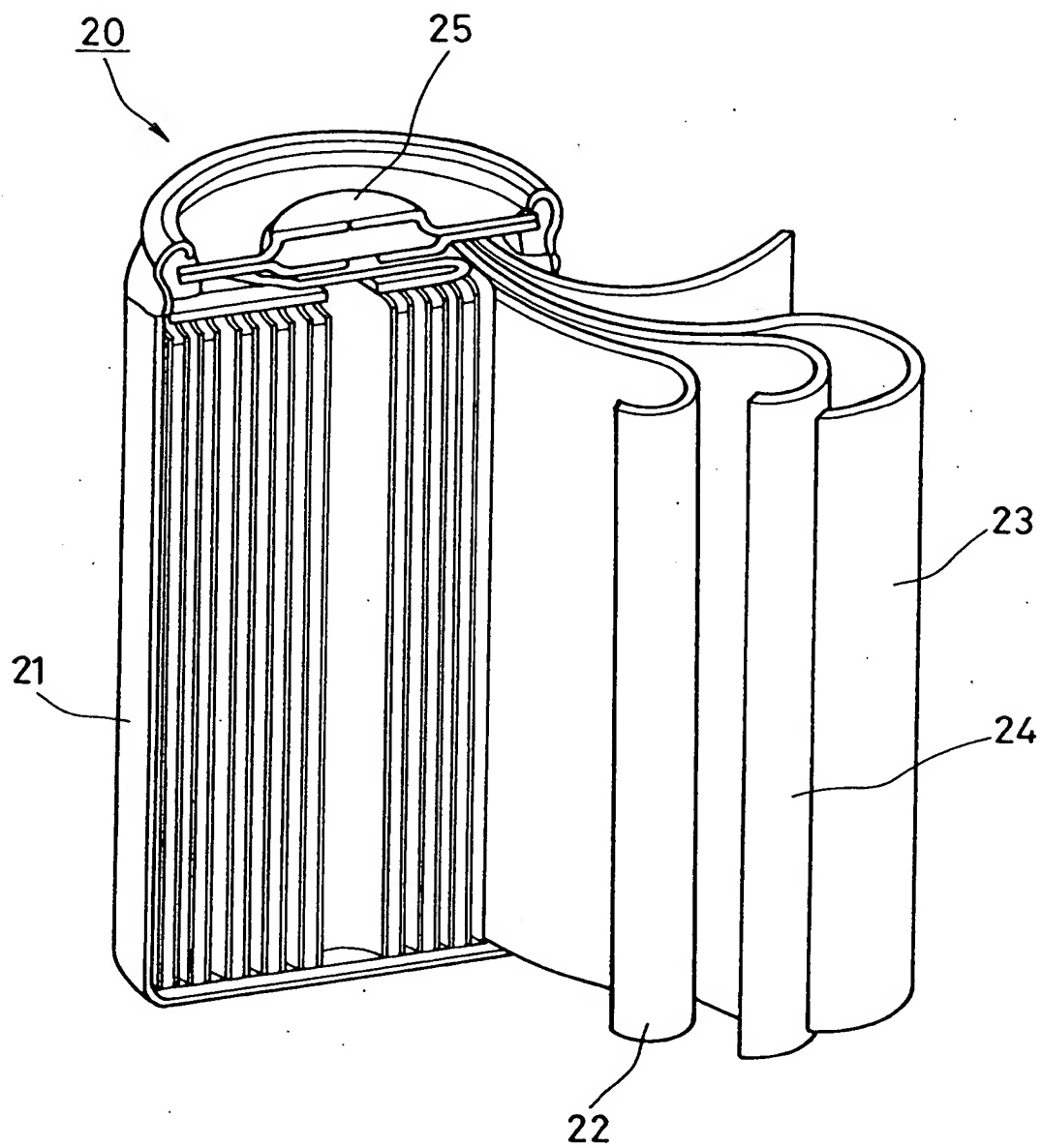
- 1 0 アルカリ蓄電池用正極板
- 1 1 発泡ニッケル（支持体）
- 1 2 水酸化ニッケル粒子
- 2 0 アルカリ蓄電池
- 2 1 ケース
- 2 2 正極板（アルカリ蓄電池用正極板）
- 2 3 負極板
- 2 4 セパレータ
- 2 5 封口板

【書類名】 図面

【図 1】

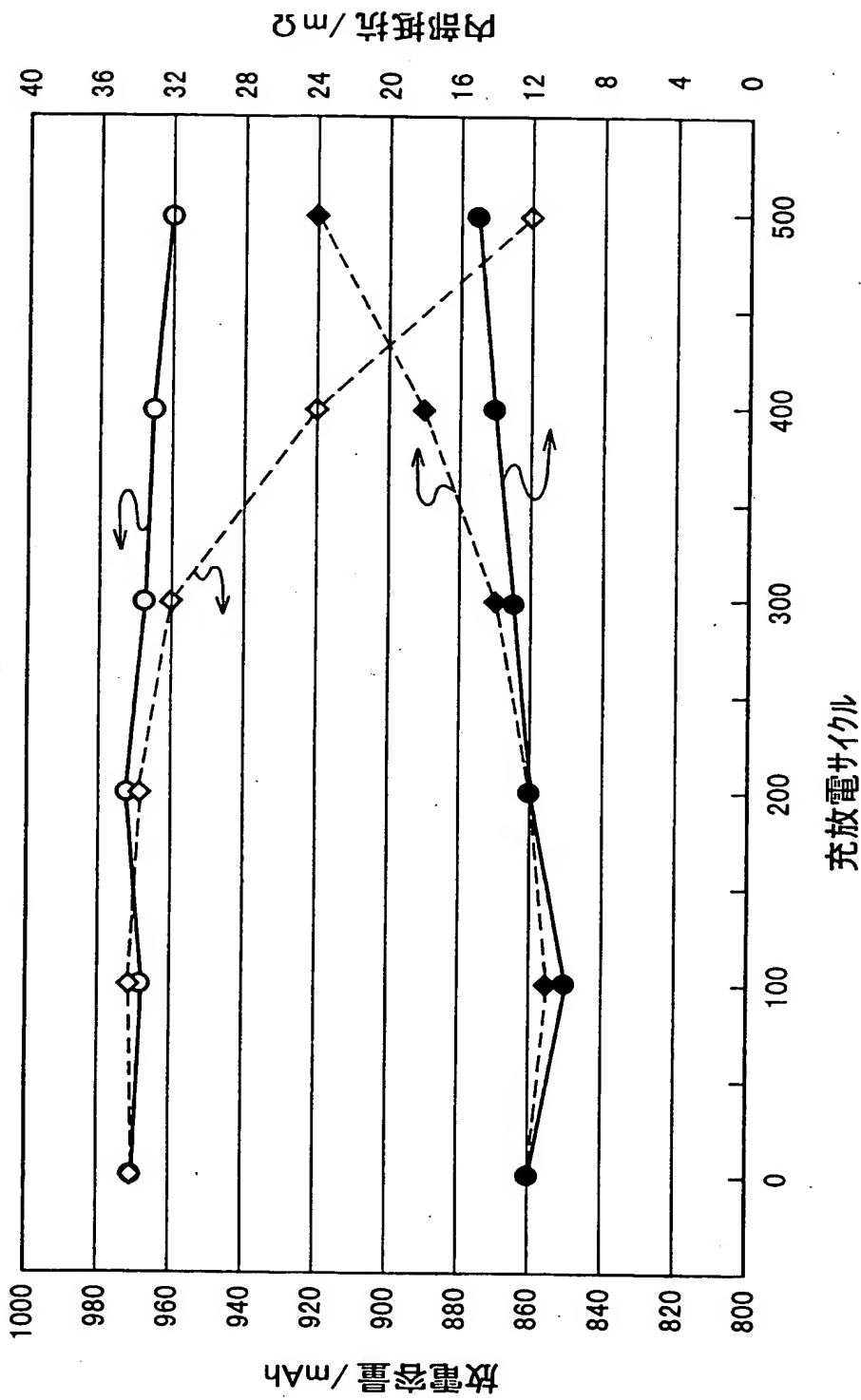


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充放電サイクルを繰り返しても膨潤が少なく製造が容易なアルカリ蓄電池用正極板、およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 導電性の支持体と支持体に支持された活物質とを備え、活物質が水酸化ニッケルを含み、極板の中央部の多孔度が極板の表面部の多孔度よりも大きい。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号                   〔 0 0 0 0 0 5 8 2 1 〕

1. 変更年月日           1 9 9 0 年   8 月 2 8 日

  [変更理由]           新規登録

    住 所           大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地  
    氏 名           松下電器産業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社